(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



1 (2014 02) (2014 1) (1014 1) 00 (10 14) 00 (10 14) 01 (10 14) 01 (10 14) 01 (10 14) 01 (10 14) 01 (10 14) 01

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/36053 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/12840

A61F 13/00

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. November 2001 (06.11.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 54 734.6 6. November 2000 (06.11.2000) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: RÖHM, Klaus [DE/DE]; Dorfstrasse 62, 72141 Walddorfhäslach (DE).

- (74) Anwalt: RUCKH, Rainer; Fabrikstrasse 18, 73277 Owen/Teck (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

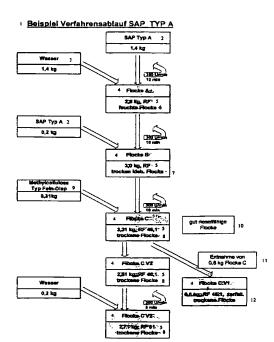
Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ABSORBENT MATERIAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF THE SAME

(54) Bezeichnung: ABSORPTIONSMATERIAL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



- (57) Abstract: The invention relates to a method for producing an absorbent material for water, aqueous solutions and bodily fluids. The absorbent material consists of at least two components Q and B, namely of component Q containing 100 parts by weight of particles and of component B containing between 2 and 250 parts by weight of water. A homogeneous blending of the components produces an absorbent material in flake form, which forms cavities as a result of the mutual adhesion of the particles and/or covalent and/or ionic bonding. Directly after blending, the bulk and/or cavity volume has increased by at least 1 % by volume in relation to the sum of the individual volumes of the components used, which correspond to 100 % by volume.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmaterials für Wasser- und wässrige Lösungen und Körperflüssigkeiten. Das Absorptionsmaterial besteht aus wenigstens zwei Komponenten Q und B, nämlich aus der Komponente Q mit 100 Gewichtsanteilen an Partikeln und der Komponente B mit 2 bis 250 Gewichtsanteilen an Wasser. Durch homogenes Vermischen der Komponenten wird ein Absorptionsmaterials mit einer hohlraumbildenden Flockenform aufgrund gegenseitiger Ädhäsion der Partikel untereinander und/oder kovalenter und/oder ionischer Bindung erzeugt. Unmittelbar nach dem Mischen liegt eine Zunahme des Schütt- und/oder Hohlraumvolumens von mindestens 1 Vol-% bezogen auf die Summe der Einzelvolumina der eingesetzten Komponenten, welche 100 Vol-% entsprechen, vor.

WO 02/36053

EXAMPLE METHOD FLOW FOR SAP TYPE A

SAP TYPE A

FLAKE

MOIST FLAKE

DRY FLAKE

FINELY DISPERSED METHYL CELLULOSE

FREE-FLOWING FLAKE PENADVAL DED STAFF ELAKE C

DISINTEG. DRY FLAKE



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

1

5

10

15

20

25

30

Absorptionsmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von micround macroporösen Absorptionsmaterialien für Wasser und wässrige Lösungen und Körperflüssigkeiten, welche wenigstens aus zwei Komponenten Q und B bestehen. Des weiteren, die durch dieses Verfahren entstehenden Absorptionsmaterialien, Schichten und Formteile, sowie deren Anwendungen, insbesondere in technischen Anwendungen.

Wässrige Flüssigkeiten absorbierende Absorptionsmaterialien insbesondere Polymerisate, sogenannte Superabsorber, sind durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt. Es kommen modifizierte natürliche Polymere und teilweise oder vollständig synthetische Polymere zum Einsatz. Häufig bestehen die synthetischen Superabsorber aus Polymerisaten auf Basis von (Meth-)Acrylsäure, die in teilweise neutralisierter Form als Alkalisalz vorliegen und nicht mehr wasserlöslich, sondern nur noch wasserquellbar sind. Diese superabsorbierenden Polymere, nachfolgend nur noch "SAP" genannt, werden in der Regel nach der Polymerisation mechanisch zerkleinert, getrocknet und gemahlen. Diese Polymere können mit herkömmlichen Herstellungsverfahren, wie sie zum Beispiel von A. Echte im "Handbuch der technischen Polymerchemie"; VCH- Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993, oder in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz, A. T. Graham, Verlag Wiley-VCH, 1998, beschrieben worden sind, erhalten werden. Substanzen, die prinzipiell nach diesen Methoden hergestellt werden können, sind in Stoffliste A1 (Biologisch nicht abbaubare Polymere) beispielhaft aufgelistet. Daneben können auch kommerziell verfügbare Superabsorber eingesetzt werden, wie sie z. B. in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F. L. Buchholz, A. T.

5

10

15

20

25

30

2

Graham, Verlag Wiley-VCH, 1998, Seite 19, beschrieben werden.

Typische Anwendungsbereiche sind der Einsatz in Hygieneartikeln wie Babywindeln und Inkontinenzartikeln, als Bodenverbesserungsmittel, sowie als Wasser- und Nährstoffspeicher für Pflanzen, als Dichtungsmaterial in der Kabelindustrie und im Tiefbau, sowie als Bindemittel für austretende umweltgefährdende Stoffe als auch für nichtwässrige lipophile Stoffe.

Ein Anwendungsbereich der SAP ist der Schutz von insbesondere höherwertigeren Kabelprodukten vor dem Eindringen von Wasser durch Abdichtwirkung. Diese Abdichtwirkung ist auch bekannt unter dem Begriff des "Gel-Blocking", bei dem nur die Oberflächen der Absorberteilchen anquellen und die Flüssigkeit nicht in die inneren Bereiche vordringt und miteinander verklebte, angequollene Absorberteilchen eine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeit aufbauen. Der in diesem Anwendungsbereich gewünschte Effekt wird in Form von meist sehr feinen Pulvern mit einer Korngröße < 300 μm, typischerweise <100 μm angewendet, um eine größtmögliche Abdichtwirkung und Mengeneffizienz zur Abdichtung von relativ kleinen Volumina zu erhalten. Zum Teil werden die SAP-Partikel zu schichtförmigen Abdichtelementen auf bzw. zwischen Textiloder Cellulose-Trägerschichten gebracht, um eine effiziente und staubfreie Arbeitsgestaltung bei der Kabelerzeugung zu ermöglichen wie sie z.B. in DE 19801680 beschrieben ist. Aus textilartigen Strukturen bestehende SAP-Systeme werden aus den vorgenannten Gründen ebenfalls eingesetzt. In diesem Bereich werden auch biologisch abbaubare Grundstoffe für die SAP wie z.B. Guar eingesetzt, welche durch weitere Behandlungsschritte z.B. der Oberflächenvernetzung, Biozid- und Korrosionsinhibitoren-Behandlung und der Hydrophobierung die Eigenschaften für diese Anwendung anpassen und auch die biologische Abbaubarkeit weitgehendst verhindern. Insgesamt handelt es sich hierbei um Produkte mit einer hohen Lebensdauer-Erwartung von > 10 Jahren.

Ein weiterer Anwendungsbereich bei dem auch der Effekt des Gel-Blocking gezielt benutzt wird, ist die dauerhafte Abdichtung von Durchgangsöffnungen im Tiefbau, wie z.B. von Rohrleitungsdurchbrüchen und ähnlichen Durchgangsöffnungen durch Mauerwerk. Die Herstellung solcher Dichtungsmaterialien und elastischer Abdichtelemente, wie sie z.B. in der WO 00/60017, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschrieben sind, bevorzugt auf der Basis von quellfähigen Polymeren mit Füllstoffen und einer Korngröße im wesentlichen von 5 μm bis 800 μm.

Verschiedenste Variationen des SAP werden in großen Mengen im Bereich der Hygiene- und Inkontinenzprodukte eingesetzt. In diesem Bereich kommen insbesondere pulverförmige Produkte mit einem breiten Kornspektrum von 10 μm bis 1000 μm, typischerweise mit einem Kornspektrum von 150 μm bis 850 μm für praktische Zwecke zur Anwendung. Feinteile <150 μm sind aufgrund ihres Staubverhaltens und ihrer inhalationstoxischen Eigenschaften unerwünscht. Aufgrund erhöhtem SAP-Gehalt dieser Produkte kommt es nach erfolgter Flüssigkeitsaufnahme zu verstärktem Kontakt der gequollenen Absorberteilchen untereinander und zum bei diesen Anwendungen unerwünschten Effekt des Gel-Blocking.

Durch Methoden der Oberflächenvernetzung kann das Gel-Blocking der Polymerisate unterdrückt werden. Verschiedenste Verfahren und unterschiedlichster Oberflächenvernetzer kommen hierbei zur Anwendung. Die für die Oberflächenvernetzung bekannten Methoden nach dem Stand der Technik werden z.B. in der DE10016041, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschrieben. Dort ist insbesondere ein Verfahren zur Nachbehandlung der o.G. Polymerisate und die Verwendung einer Lösung von mindestens einem dreiwertigen Kation zur Wiederherstellung der Gel-Permeabilität und der Verringerung des Staubabriebes beschrieben. Daraus resultiert dann auch das verbesserte Caking-Verhalten und Gel-Blocking-

5

10

15

20

25

30

4

Verhalten bei der Endanwendung, z.B. der Herstellung von Hygieneartikeln.

Das Verklumpen von Absorberteilchen, auch Caking-Verhalten genannt, basiert auf dem schon früh erkannten Effekt der Adhäsion der Absorberteilchen untereinander. Man hat festgestellt, dass dies insbesondere bei feuchten Umgebungsbedingungen wie dies z.B. bei höherer Luftfeuchtigkeit und insbesondere verstärkt bei der Verwendung von feineren Partikeln auftritt. Da die im Hygienebereich angewendeten SAP aus Gemischen unterschiedlicher Körnungen bestehen, stellen somit insbesondere die feinen Partikel, welche auch während dem Produktions- bzw. Weiterverarbeitungsprozess entstehen ein Problem dar.

In der DE69323297, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, ist ein Verfahren zur Herstellung eines saugfähigen Materials aus saugfähigen Harzteilchen in Form einer Folie, welche durch die gegenseitige Adhäsion der Harzteilchen gebildet wird, insbesondere für die Verwendung bei Hygieneartikeln, beschrieben. Durch weitere Zusätze und Vernetzungsmittel werden die endgültigen Saugkörper gebildet. Die in der DE69323297 aufgeführten Beispiele legen dar, dass nach dem Kontakt der Harzteilchen mit der dort vorgegebenen Menge an Wasser von 15 % bis 150 %, es zeitweise zur Bildung von Klumpen kommt, welche als nicht vorteilhaft beurteilt werden.

Die der EP0309187, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschreibt ein SAP mit verbessertem Handling durch Immobilisierung des pulverförmigen SAP durch Zugabe von Wasser oder Salzlösungen mit einem Mengenanteil von 20 bis 80 Gew-% des daraus entstehenden Hydrates (100 Gew-%). Das Hydrat kann durch Extrusion, Sprinkeln oder Sprühen in Hygieneartikel eingebracht werden. Die maximale Flüssigkeitsaufnahmekapazität des SAP wird hierbei nur in unbedeutendem Maße beeinflusst. Weitere Behandlungsstoffe wie diese für den Bereich der Hygieneartikel verwendet werden, sind hierbei mit aufgelistet, wie z.B. Ethylen-Glycol

5

10

15

20

25

5

und Glycerin. Das nach dem Mischen von SAP und Wasser entstehende Agglomerat ist klebrig. Eine flockenförmige Micro- oder Macrostruktur mit einer Hohlraumbildung der genannten Agglomerate wird darin nicht beschrieben.

Die US5002986, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschreibt ein Absorptionsmaterial welches mit einer Intensivmischeinheit hergestellt wird und welches Agglomerate bildet, die aus einzelnen feinen Partikeln und einem in wässriger Lösung vorliegendem Oberflächenvernetzungsmittel bestehen. Das Absorptionsmittel weist eine Absorptionszeit von 20 sec und weniger und einer freien Absorptionskapazität >30 ml/cm³ auf. Das Absorptionsmittel ist oberflächenvernetzt und unter Einwirkung eines Intensivmischers zu größeren Partikeln agglomeriert. Die Basis-Polymerpartikel zur Erreichung der freien Absorptionskapazität >30 ml/cm³ sollten eine Partikelverteilung von 100 % <300μm und höchstens 40 % <=150um aufweisen. Außerdem kommen die Basis-Polymerpartikel bei dem intensiven Vermischen in den Kontakt mit einer wässrigen Lösung eines Ionischen Oberflächenvernetzungsmittels welches in einer Menge von 1-20 Gew-% und einer Konzentration des Oberflächenvernetzungsmittels von 0,05 bis 10 Gew-% vorliegt. Als Oberflächenvernetzungsmittel können hierbei wasserlösliche organische oder anorganische Mischungen verwendet werden. Vorteilhaft ist die Nutzung von wässrigen Lösungen von Ionisch vorliegenden Metall-Kationen, einem Amino- oder Imino-Kation mit einer Wertigkeit von zwei. Das mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte Absorptionsmaterial wird insbesondere für Hygieneprodukte verwendet. Vergleiche zeigen, dass um so feiner die Polymer-Partikel vorliegen, desto besser die Absorptionszeit der nach diesem Verfahren oberflächenvernetzen Partikel ist. Daraus wird gefolgert, dass die angefeuchteten Partikel aufgrund ihrer höheren Oberfläche eine bessere Absorptionszeit haben.

Die EP0595803, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschreibt ein macrostrukturiertes und poröses Absorptions-

6

material, welches interpartikulär untereinander vernetzt ist und ein Hohlraumvolumen von über 10 cm³ bei trockenem Zustand aufweist. Das Vernetzungsaggregat besteht aus mehreren Präkusorpartikeln (Vorläuferpartikeln) eines wasserabsorbierenden, hydrogelbildenden Polymers und einem Vernetzungsmittel mit einem Anteil von 0,01 bis 30 Gew-Anteilen bei 100 Gew-Anteilen der Präcusorpartikel, welches zwischen den Präkusorpartikeln eine Vernetzung mit kovalenter Bindung hervorruft. Aufgrund der natürlichen Partikelstruktur der Präkusorpartikel entstehen macrostrukturierte Hohlräume zwischen den Präkusorpartikeln. Diese Poren weisen untereinander kommunizierende Hohlräume auf, so dass dadurch die Macrostruktur flüssigkeitspermeabel wird. Die Präkusorpartikel haben eine Partikelgröße von < 600μm und vornehmlich eine Partikelgröße von < 300 µm. Außerdem kann das Präkusorpartikel auch Fasern enthalten. Zusätzlich können die Präkusorpartikel Oberflächenvernetzt sein. Zusätzlich können die Präkusorpartikel mittels physikalischer Assoziation (Adhäsion) Poren mit untereinander kommunizierenden Hohlräumen aufweisen.

Das Vernetzungsmittel besteht vornehmlich aus der Stoffgruppe der ethylene glycol, glycerol, trimethylol propane, 1,2-propanediol, or 1,3-propanediol.

20

25

30

5

10

15

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Absorptionsmitteln für insbesondere technische Einsatzbereiche, wie für den Bereich des Hochwasserschutzes und der Löschwasserrückhaltung und ähnlichen Anwendungen, wo auf der einen Seite ein größeres Quellmittelvolumen zum Aufnehmen von Wasser oder wässriger Flüssigkeiten und auch das gleichzeitige zumindest weitgehendst vollständige Ausfüllen von Hohlräumen erforderlich ist. Eine hohe effektive Absorptionsrate ist aufgrund der mengenbezogenen Kosten ebenfalls erforderlich.

Um größere Mengen an Quellmittel effektiv anzuwenden, bedarf es auch der Vermeidung des Gel-Blocking-Effektes um letztendlich eine kostengünstige Lösung zu erreichen. Hierzu sind auch macrostrukturierte Absorptionsmittel

insbesondere auf der Basis der SAP geeignet, wie dies bereits in US5002986 und EP0595803 dargestellt wird. Ebenso kann eine zusätzlich erhöhte Abdichtwirkung gegen Wasser gefordert sein, die sofort, bzw. zumindest aber nach einigen Sekunden bzw. Minuten zum bedeutenden Teil eingesetzt hat, um dann nach geraumer Zeit, z.B. einigen Minuten eine 100%-ige Abdichtwirkung zu erhalten. Hierzu ist dann wieder das Gel-Blocking erforderlich. Dies hat in der Regel auch eine Erhöhung der Gel-Steifigkeit zur Folge. Eine gezielte zeitlich versetzte Wirkung des Ausfüllens des Hohlraumes und des Abdichtens von zwei Räumen ist hierbei von Bedeutung.

10

20

25

30

5

Eine biologische Abbaubarkeit der zum Einsatz kommenden Quellmittel steht normalerweise in direktem Konflikt mit der Dauerbeständigkeit derselbigen Quellmittel auch bei normalen Umwelteinflüssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Absorptionsmittel bereitzustellen, welches die vorstehend aufgeführten Nachteile nicht mehr aufweist.

Zur Lösung dieser Aufgabe sind die Merkmale der Ansprüche 1 und 24 vorgesehen. Vorteilhafte Ausführungsformen, zweckmäßige Weiterbildungen sowie erfindungsgemäße Verwendungen sind in den unabhängigen Verwendungsansprüchen formuliert.

Die Erfindung stellt ein Herstellungsverfahren zur Verfügung, welches eine Verwendung von Standard-Absorptionsmitteln als kostengünstige Vorprodukte für die Weiterverarbeitung zu macrostrukturierten Endprodukten in dreidimensionaler Form ermöglicht, deren Einsatz insbesondere in technischen Anwendungen liegen.

Eine Verwendung von Standard-Quellmitteln mit möglichst geringem Schadstoffpotential bzw. geringer Umweltgefährdung z.B. Wassergefährdungsklasse soll bei einem Einsatz bei Hochwasser zu keiner oder nur geringen Umweltbe-

einträchtigung führen. Hierzu sind Absorptionsmittel aus dem Bereich für die Wasser- und Nährstoffspeicherung bei Pflanzenanwendungen bevorzugt, wie sie z.B. von der Fa. Stockhausen seit längerem unter der Bezeichnung Stockosorb hergestellt werden. Es handelt sich hierbei um ein kaliumsalzvernetztes Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer. Hierzu liegen umfangreiche Anwendungsstudien für Pflanzenanwendungen vor. Diese Absorptionsmittel weisen aber eine relativ langsame Flüssigkeitsaufnahme/ Quellverhalten, sowie eine Wassergefährdung der WGK 1 auf. Es liegen drei Kategorien an Korngrößenverteilungen vor, welche sich zwischen <0,2 mm bis >3 mm bewegen.

Besonders bevorzugt kommen außerdem kostengünstige Standard-Absorptionsmittel mit schneller Flüssigkeitsaufnahme zur Anwendung, wie z.B. das von der Fa. Stockhausen hergestellte Produkt Favor Pac 210, einem quervernetzten Natriumpolyacrylat. Diese Absorptionsmittel weisen ein schnelle Flüssigkeitsaufnahme/ Quellverhalten, sowie eine Wassergefährdung der WGK 1 auf und werden insbesondere für die Flüssigkeitsaufnahme in Verpackungen auch im Kontakt mit Lebensmittel wie beim gekühlten Fischtransport eingesetzt. Dieses Produkt besteht aus Korngrößen von 100 μm bis 800 μm und weist eine Retention, d.h. Wasseraufnahme unter Druck (bei 80g/cm²) von 80 g/ml SAP auf.

Da in bestimmten technischen Anwendungen, wie z.B. bei der Kabelabdichtung sowohl mit nicht biologisch abbaubaren Superabsorbern wie auch mit biologisch abbaubaren Guar gearbeitet wird, ist ersichtlich, dass die Weiterverarbeitungstechnologie für einen weitgehendst nicht biologisch abbaubaren Guar auch für extreme Umweltbedingungen vorliegt und regelmäßig angewendet wird. Gerade in diesem Bereich liegen Erfahrungen über mehrere Jahre z. Teil Jahrzehnte vor. Hierbei wurde z.B. ein Guar-Produkt der Fa. CHT mit der Bezeichnung Fakopol 100 verwendet, welches ggf. als oberflächenvernetztes Produkt mit hydrophoben Eigenschaften, schlecht biologisch abbaubar und einer geringen Korngröße von <50 μm aufweist.

5

10

15

9

Für den Zweck der Abdichtung bzw. verzögerten Abdichtwirkung eignen sich außerdem auf Cellulose basierende Absorptionsmaterialien wie Methylcellulose ggf. in Verbindung mit Kunstharzen, Celluloseether ggf. in Verbindung mit Polyvinylacetat, Carboxylmethylcellulose ggf. mit hydrophoben Eigenschaften.

Nachfolgend wird ein Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmaterials für Wasser und wässrige Lösungen und Körperflüssigkeiten dargestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Absorptionsmaterial wenigstens aus zwei Komponenten Q und B besteht, nämlich aus einem Quellmittel (der Komponente Q) mit 100 Gewichtsanteilen an Partikeln, und der Komponente B an Wasser mit 2 bis 250 Gewichtsanteilen bezogen auf die 100 Gewichtsanteile der Komponente Q.

- Diese beiden Komponenten werden in einem Mischer homogenisiert, bis sich nach vorgegebener Mischzeit eine hohlraumbildende Flockenform aufgrund gegenseitiger Adhäsion der Partikel untereinander und/oder kovalenter und/oder ionischer Bindung ausbildet.
- Unmittelbar nach dem Mischprozess ist eine Zunahme des Schütt- und /oder Hohlraumvolumens von mindestens 1 Vol-% bezogen auf die Summe der Einzelvolumina der eingesetzten Komponenten, welche 100 Vol-% entsprechen, festzustellen.
- In der Regel ist unmittelbar nach dem Mischen eine Zunahme des Schütt- und /oder Hohlraumvolumens von mindestens 1 bis 1000 Vol-%, bevorzugt von 5 bis 500 Vol-%, besonders bevorzugt von 50 bis 300 Vol-%, bezogen auf die Summe der Einzelvolumina der eingesetzten Komponenten welche 100 Vol-% entsprechen, festzustellen. In der Regel bleibt die Volumenzunahme, unabhängig vom Zeitpunkt von deren Bestimmung auch nach 24 Std. ungefähr kon-

stant. In einzelnen Fällen kann das Schüttvolumen innerhalb dieser 24 Std. auch deutlich zu oder abnehmen.

Wie in der EP0595803 dargestellt, entstehen durch die Hohlraumstruktur untereinander kommunizierende Hohlräume, so dass dadurch die Macrostruktur flüssigkeitspermeabel, d.h. flüssigkeitsdurchlässig wird. Dies ist auch für viele technische Anwendungen von Bedeutung.

In der US5002986 wird zwar die Bedeutung, insbesondere der großen Partikeloberfläche, welche mit der Partikelgröße her zunimmt gewürdigt, jedoch fehlen konkrete Angaben über die Dichte, das Schüttvolumen bzw. das Hohlraumvolumen des Agglomerate bildenden und porösen Absorptionsmaterials.

In der EP0595803 werden keine qualitativen Angaben über die Zunahme der Poren bzw. Hohlraumstruktur gegenüber dem Zustand der partikelförmigen Absorptionsmaterialien bzw. im Vergleich verschiedener Quellmittel gemacht. Das Mindestvolumen der beschriebenen Macrostruktur im ungequollenen (circumscribed dry Volume) Zustand, welche insbesondere als Schicht genutzt wird, beträgt mindestens 10 mm³ und typischerweise 500mm³.

20

25

30

15

5

10

Da sich aber das Schüttvolumen sich zumindest proportional zum vorhandenen Hohlraumvolumen verhält, ist auch die Kapillarwirkung höher und damit der Gel-Blocking-Eeffkt geringer bzw. unwahrscheinlicher, insbesondere bei Druckbelastungen, welche den Hohlraum einer Macrostruktur mehr oder weniger verringern.

Bei technischen Anwendungen werden insbesondere wesentlich größere SAP-Mengen in einer Anwendung, die ein Vielfaches an Volumen (> 5 bis 2000-fach) von in Babywindeln benutzte Menge ca. 25 g SAP pro Produkt aufweist, sowie i.d.R. ohne Fluff als Verteilerschicht bzw. Mischungsbestandteil, ver-

11

wendet wird. Einzelne Inkontinenzartikel für Erwachsene können durchaus bis ca. 100 g SAP pro Produkt aufweisen.

In dem aus der EP0595803 hervorgegangenem deutschen Patent wird mit einem kationischen Amino-Epichlohydrin –Adukt als Oberflächenvernetzungsmittel eine Dichte der Macrostruktur vorzugsweise mit 0,7 bis 1,3 g/cm³ und am bevorzugtesten von 0,9 bis 1.0g/cm³ dargestellt. Daraus ist keine bedeutende Ausprägung einer Hohlraumstruktur der Macrostruktur im Sinne dieser Erfindung zu erkennen, was durch entsprechende Fotoaufnahmen dieser Veröffentlichung ebenfalls zu erkennen ist.

Die DE69323297, entsprechend der EP0624618B1, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschreibt ein schichtförmiges Absorptionsmaterial mit 15 bis 150 Gewichtsanteilen an Wasser, welches durch Adhäsion der einzelnen Partikel untereinander gebildet wird. Eine weitergehende Oberflächenvernetzung ist ebenfalls dargelegt. Angaben über die Dichte der Schicht sind nur in pauschaler Form bzgl. der Abmessungen der Schicht von 0,3 bis 5 mm und dem Flächengewicht von 100 bis 300g/m² enthalten.

20

25

30

5

10

15

Bisher werden in den technischen Anwendungen zur Verwendung größerer Mengen an Absorptionsmaterialien für vorwiegend wässrige Flüssigkeiten getrennte Wasserleitfähige Strukturen, wie z.B. Textilien in Schicht- und Schlauchform meist als Umhüllungen bzw. zugemischte Kapillarstoffe verwendet. Im Bereich der Bindemittel für insbesondere nicht wässrige Flüssigkeiten sind Macrostrukturen mit Stegen zur Erzeugung einer Kapillarwirkung bekannt geworden (DE69408275T2).

Das in der WO 00/60017 beschriebene Absorptionsmittel für Abdichtzwecke im Tiefbau, insbesondere für Rohrleitungsdurchgangsöffnungen, welches eine Kornverteilung im wesentlichen < 100 μm und einen hohen Anteil an Füllstof-

5

10

15

20

25

30

12

fen aufweist, neigt stark zum Caking und wird dadurch für die vorgesehene Anwendung weitgehendst unbrauchbar. Das Produkt muß deshalb vor normaler Raumluftfeuchtigkeit vor seiner Anwendung mittels einer dicht verschlossenen Kunststoffhülle geschützt werden und ist als stark Feuchtigkeitsempfindlich einzustufen. Der Wassertransport erfolgt über den textilen Schlauch bzw. insbesondere über die Kapillarwirkung der Füllstoffe. Eine gezielte Hohlraumstruktur liegt nicht vor.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hohlraumbildenden und flockenförmigen Micro- und Macrostrukturen ist insbesonder für die in der WO 00/60017 beschriebenen Partikel möglich, welche als pulverförmig dargestellt sind und als Teil der Offenbarung gelten.

Der Einsatz hochentwickelter und hochleistungsfähiger, am Markt erhältlicher Polymere aus diesen Bereichen hat zur Folge, dass die Komponente Q bereits oberflächenbehandelt wurde und wie z.B. in der DE10016041 beschrieben, bevorzugt einer Nachbehandlung zur Wiederherstellung der Gelpermeabilität nach mechanischer Schädigung, insbesondere unter Verwendung einer Lösung von wenigstens einem Salz eines mindestens dreiwertigen Kations unterzogen wurde. Hierzu werden vorwiegend Metallsalze, wie z.B. Aluminiumsulfat genutzt. Wie dort aufgezeigt, werden die bei dieser Nachbehandlung entstehenden Agglomerate durch gezielte Prozessbedingungen z.B. Mischdauer abgebaut bzw. vermieden. Es besteht hierbei eine Abhängigkeit mit der Wasserzufuhr über die Salzlösung. Eine gezielte Agglomeratbildung in Verbindung mit einer Hohlraumstruktur wird nicht beschrieben.

Die Eigenschaften der Metallsalze als Oberflächenvernetzer zur Vernetzung der Partikel an Ihrer Oberfläche untereinander wurden bereits sehr früh erkannt und später in verschiedenen Variationen angewendet, wie z.B. in der bereits genannten US5002986. Als Vorteile einer derartigen Macrostruktur sind gute Eigenschaften bei der Gelsteifigkeit zu nennen, insbesondere nach bereits er-

13

folgten Quellvorgang mit > 25-facher bzw. 50 —facher Wasseraufnahme. Das hochsaugfähige Absorptionsmaterial bleibt dabei auch noch formstabil, wie dies in Figur 5 dargestellt und in Beispiel 3 beschrieben ist. Dies bedeutet, dass die einzelnen Bindungen (physikalische Assoziation= Adhäsiv, kovalent und ionisch) zwischen den Partikeln bzw. der Microflocke stärker sind als der Quelldruck des einzelnen Partikels bzw. der Microflocke und somit den Zusammenhalt des Gesamtverbundes der Microflocke gewährleisten. Aufgrund der Gelartigen Struktur können sich die Mikroflocken auch in ausreichend Maße verformen, um insgesamt eine Formstabilität der Macrostruktur zu gewährleisten.

Es zeigt sich außerdem, dass die Mikroflocken ab einer gewissen Aufnahmemenge an Wasser oder wässriger Flüssigkeiten z.B. von >50 Gew% an Wasser, unter dem Mikroskop nachvollziehbar stark elastisch reagieren, d.h. ihre ursprüngliche Form nach Wegnahme der Druckbelastung z.B. über ein Deckglas, wieder annehmen und somit den elastischen Gelzustand repräsentieren.

Dieses elastische Verhalten ist auch in ähnlicher Form bei der Macrostruktur deutlich zu erkennen. Ein Nachweis dieser Elastizität kann unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten und/oder bis 24 Std. danach, anhand dem elastischen Verhalten (EVL-Wert) unter Last von mindestens 5N/dm², bevorzugt > 20N/dm², besonders bevorzugt > 30N/dm² relativ zum vergleichbaren Wert ohne Lasteinwirkung und einer 95%igen Rückfederung in den Ursprungszustand aufgezeigt werden.

25

30

5

10

15

20

Weiterhin kann die Komponente Q aus einer Kombination verschiedener Quellmittel bestehen und ein oder mehrere unterschiedliche der in Stoffliste A1 und A2 genannten Quellmittel in einem Gemisch innerhalb einer eine Microflockenstruktur bildenden Einzelflocke und/oder innerhalb eines Gemischs und/oder Verbunds mehrerer unterschiedlicher Einzelflocken, welche eine

5

10

15

20

25

30

14

Macroflockenstruktur bilden. Beispielhaft ist in Figur 4 eine Microflockenstruktur (a) und eine Macroflockenstruktur (b) fotografisch dargestellt.

Mehrere Microflockenstrukturen bilden hierbei in der Regel die Macroflockenstruktur aufgrund gegenseitiger Ädhäsion der Partikel untereinander und/oder kovalenter und/oder ionischer Bindung, welche einen eigenen, ggf. erheblichen Anteil an der Ausbildung des Hohlraumvolumens unter den Microflocken darstellen kann. Dies kann ggf. durch die Zusätze, insbesondere der Bindemittel, Klebemittel und Oberflächenvernetzungsmittel sowie von Füllstoffen z.B. Fasern und Antiagregationsmittel erreicht werden.

Die Kombination verschiedener Quellmittel, wie auch Korngrößenverteilungen, kann insbesondere auch zum Ziel haben, die unterschiedlich spezifischen Eigenschaften der Quellmittel und/ oder der Korngrößenverteilungen sowie der Partikelformen /Konturen gezielt für die Erzeugung von Speicherbereichen und Verteilungsbereichen innerhalb einer beliebigen Macrostruktur zu nutzen. Des weiteren kann hierdurch der zeitliche Verlauf eines Quellvorganges bezüglich der möglichst vollständigen Flüssigkeitsaufnahme, sowie der Erzielung eines Abdichteffektes und deren insbesondere gezielte Kombination untereinander beeinflusst werden.

Hierbei können auch weitere physikalische Effekte, sowie chem. Reaktionen eintreten bzw. ausgelöst werden, wie z.B. eine Gas- oder Geruchsfreisetzung, Verfärbung und Erhöhung von Bindungskräften insbesondere der Adhäsion gegenüber Oberflächen von beliebigen Körpern wie diese z.B. beim Hochwasserschutz vorkommen können. Für den Zweck der Abdichtung bzw. verzögerten Abdichtwirkung kommen außerdem auf Cellulose basierende Absorptionsmaterialien/Antiagregationsmittel/Bindemittel wie z.B. Methylcellulose ggf. in Verbindung mit Kunstharzen, Celluloseether ggf. in Verbindung mit Polyvinylacetat, Carboxylmethylcellulose ggf. mit hydrophoben Eigenschaften zur Anwendung.

5

10

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenfalls dadurch gekennzeichnet, dass die Macroflockenstruktur in beliebiger dreidimensionaler Form oder Schichtung und/oder Kontur und/oder Verteilungsintensität der Microflockenstrukturen vorliegt und insbesondere gezielt für die Erzeugung von Speicherbereichen und Verteilungsbereichen innerhalb einer beliebigen Macroflockenstruktur zu nutzen. Eine Herstellung kann hierbei insbesondere mit den in den als Referenzdokumenten genannten Verfahren erfolgen, wie zum Beispiel Gießen, Spritzgießen, Strangpressen, Beflocken, Auswalzen. Zum Vermischen der Komponenten des Absorptionsmaterials können prinzipiell die gängigen Mischeinrichtungen, insbesondere aber ein sehr einfaches Mischaggregat oder ein Rührwerk verwendet, bevorzugt ein Horizontalmischer oder ein Mörtelmischer, eingesetzt werden kann. Die Auswahl der Mischwerkzeuge des Mischers ist an den jeweiligen Einzelfall angepasst. Diese werden bevorzugt in einem Drehzahlbereich von 200 bis 1000 U/min benutzt. Bei Mengenanteilen größer als 10% von Komponenten besonders der Komponente Q, die Korngrößen kleiner als 100 µm aufweisen, insbesondere kleiner als 50 µm, werden bevorzugt Freifallmischer oder Wirbelschichtmischer eingesetzt.

Der grundlegende Verfahrenablauf zur Herstellung von Micro- und Macroflocken sowie von Schichten und Formteilen daraus ist in Figur 1 und 2 dargestellt.

Figur 3 gibt hierbei einen Überblick, über Verwendete und entstehende Komponenten für die Herstellung der Micro- und Macroflocken.

Die in Figur 6 und 7 beschriebenen Verfahrensabläufe zur Herstellung von Micro- und Macroflocken wurden an einem Technikums-Horizontalmischer/reactor mit max.15 ltr. Reactorvolumen durchgeführt. Der eingesetzte SAP Typ A entspricht hierbei dem Produkt Favor-Pac 230 der Fa. Stockhausen. Entsprechend dem Ablaufschema wurden zu entsprechenden Zeiten die Einsatzstoffe zugesetzt. So können durch die Zugabe von feindisperser Methylcelulose mit

5

16

dem Produkt Methylan TG aus leicht klebrigen Flocken gut rieselfähige Flocken erzeugt werden. Die angegebene relative Feuchte der Flocken lag hierbei in einem Bereich von ca. 46 %. Durch den Zusatz dieser Methylcellulose erhält man beim Quellvorgang den für Abdichtzwecke überlagerten und zeitliche verzögerten Gel-Blocking –Effekt.

17

Prüfmethoden

Prüfmethode 1

Die Bestimmung des Schüttvolumens des Anfangszustandes des SAP-Pulvers wurde in einem 50 mL-Messzylinder bestimmt.

Nach der Herstellung der Microflocken wurde das Schüttvolumen der hergestellten Flocken mit Hilfe eines 250 mL-Messzylinders breiter Ausführung bestimmt. Die Bestimmung erfolgte als Volumenzunahme gegenüber dem Anfangsvolumen aller Einsatzkomponenten = 100 Vol-%.

10

15

20

5

Die Bestimmung des Schüttvolumens 24 Std. nach der Herstellung erfolgte unter der Randbedingung, dass kein zusätzlicher Luft- bzw. Feuchtigkeitsaustausch innerhalb dieses Zeitraumes erfolgt. Dies wurde durch Verschließen und Abdichten der Bechergläser mit Haushaltsfolie erreicht.

Prüfmethode 2

Die Bestimmung der relativen Feuchte erfolgte anhand einer Stichprobe durch Trocknung und Wiegung und Bestimmung des Rest-Wassergehaltes im Substrat mit einer Trocknungswaage der Fa. Sartorius Typ MA 30.

Beispiel 1:

Herstellung von Quellmittel-Flocken des Typ Favor-Pac 230 und Bestimmung der Volumenzunahme durch Mischen von SAP-Pulver mit verschiedenen wässrigen Quelllösungen in gleichen Massenanteilen. Es wurde das Schüttvolumen vor und nach der Herstellung der Flocken anhand der Prüfmethode 1 ermittelt.

Die Herstellung der Flocken erfolgte wie folgt:

SAP-Pulver Favor-Pac 230 von 25 g wurde in einem 500 ml Becherglas

25

18

vorgelegt, die gesamte Wassermenge von 25 g bzw. entsprechende wässrige Quelllösung wurde zugesetzt und mit einem Handrührgerät bei höchstmöglicher Rührgeschwindigkeit von 300 U/min der Marke Krups 15 Sekunden lang verrührt. Sofort anschließend wurde die Bestimmung des Schüttvolumens ermittelt. Danach wurde der Messzylinder mit Haushaltsfolie bzgl. Luftabschluß versiegelt und nach 24 Std. das Schüttvolumen neu bestimmt.

Folgende Quelllösungen zu je 25 g wurden eingesetzt:

- destilliertes Wasser

- 1%ige Aluminiumsulfatlösung (Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O)

-Reactantharzlösung: 5%ige Lösung aus Dimethylol-dihydroxy-methylenharnstoff

	SAP-Pulver trocken	SAP-Flocken mit Wasser	SAP-Flocken mit Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung 1%-ig	SAP-Flocken mit Reactantharz- Lösung 5%-ig
Volumen / mL	44 +25 (h2O)	142	160 / 144	136 / 124
Volumen- zunahme %	0	206	220	188

Beispiel 2:

Herstellung von Quellmittel-Flocken des Typ Favor-Pac 230 und Bestimmung der Volumenzunahme durch Mischen von SAP-Pulver und veränderlichen Massenanteilen an destilliertem Wasser. Es wurde das Schüttvolumen vor und nach der Herstellung der Flocken anhand der Prüfmethode 1 ermittelt.

Die Herstellung der Flocken erfolgte wie folgt:

SAP-Pulver Favor-Pac 230 von 25 g wurde in einem 500 ml Becherglas vorgelegt, die gesamte Wassermenge von 25 g wurde zugesetzt und mit einem Handrührgerät bei höchstmöglicher Rührgeschwindigkeit von 300

15

20

5

10

25

U/min der Marke Krups 15 Sekunden lang verrührt. Sofort anschließend wurde die Bestimmung des Schüttvolumens ermittelt. Danach wurde der Messzylinder mit Haushaltsfolie bzgl. Luftabschluß versiegelt und nach 24 Std. das Schüttvolumen neu bestimmt.

5

WO 02/36053

Tabelle 2: Volumenzunahme nach Flockenherstellung und nach 24 Std.

Wasseranteil %	Bestimmung Volumenzunahme % Zeitpunkt: sofort nach Mischen mit Wasser	Bestimmung Volumenzunahme % Zeitpunkt: nach 24 Std.
20	271	134
35	152	87
50	131	225
75	122	170
100	88	87
150	65	71

Im nachfolgenden werden vorteilhafte Verwendungen des erfindungsgemäßen Absorptionsmaterials beschrieben.

10

15

20

Eine erste Verwendung besteht in der Lagesicherung von Behältern, wie zum Beispiel Tanks.

Die erfindungsgemäßen Absorptionsmaterialien werden zur Auftriebssicherung für oberirdische und unterirdische Behälter eingesetzt, wobei durch Anbringung des Absorptionsmaterials innerhalb und außerhalb von Tanks insbesondere ein Abdichten, Festhalten oder Beschweren von Heizöltanks, Gastanks, Chemikalienlagerbehälter erreicht wird.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Auftriebssicherung von Booten, beispielsweise um ein Sinken eines Bootes zu verhindern. Auch bei dieser Anwendung erfolgt ein gleichzeitiges Abdichten der Wandungen der Boote mittels der Absorptionsmaterialien.

WO 02/36053

5

10

20

25

PCT/EP01/12840

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Lagestabilisierung und Positionierung von Schiffen und Booten.

Die Absorptionsmaterialien dienen hierbei z.B. als Gewichtselement bzw. Auftriebselement innerhalb oder außerhalb eines Schiffes oder Bootes mit dem Ziel der Erhaltung oder Veränderung oder Rückführung des Schwerpunktes eines Bootes. Beispielhaft sei die Rückführung in die Normalposition nach dem Kentern eines Bootes genannt.

Des weiteren können ein oder mehrere Schwimm- bzw. Tauchkörper in Form eines oder mehrer Ausleger evtl. wie bei einem Trimaran an einem Boot insbesondere bei schwerem Seegang zu einer Lagestabilisierung bzw. Lageberuhigung (geringeres Schwanken) führen.

Eine weitere Verwendung ist ein kontrolliertes Anheben von Booten in Trockendocks, wobei hiermit gleichzeitig eine Lagestabilisierung der Boote und/oder ein Abdichten deren Außenwände erfolgen kann.

Eine weitere erfindungsgemäße Verwendung der Absorptionsmaterialien ist das vollständige bzw. teilweise Abdichten zweier Räume bzw. Raumabschnitte.

Die Absorptionsmaterialien können allgemein als Abdichtmittel eingesetzt werden. Dabei können diese z.B. als Formteile bereits in ungequollenem Zustand an den abzudichtenden Körper oder in einem vom Körper umschlossenen Hohlraum anliegen. Dabei können die Formteile einen Formschluss mit dem jeweiligen Körper bilden. Alternativ bilden erst die gequollenen Quellmittel nach einem Zeitraum für den Quellvorgang eine dichtende Schicht.

Die Absorptionsmaterialien können dabei insbesondere als Kabelabdichtungen eingesetzt werden, wobei diese in ungequollenem und/oder gequollenem Zustand die abzudichtenden Kabel umschließen. Insbesondere können dabei die

5

10

15

20

25

21

Absorptionsmaterialien in Form von eigenstabilen Folien bzw. auf Trägermaterialien ausgebildet sein.

Auch eine Verwendung als Abdichtmittel in Deponien ist möglich. Des weiteren können aus den erfindungsgemäßen Absorptionsmaterialien und gegebenenfalls zusätzlichen Umhüllungen oder Trägermaterialien Dichtelemente gebildet werden. Diese Dichtelemente können zum Verschließen und Abdichten von Kanalisationen, Öffnungen von Rohrleitungen und dergleichen verwendet werden. Insbesondere wird zur Abdichtung mittels der Absorptionsmaterialien ausgenutzt, dass aufgrund deren viskosen Struktur an den Grenzflächen zwischen den Körpern und der Absorptionsmaterialien starke Reibungskräfte oder sogar eine Klebewirkung erhalten wird, wodurch eine erhöhte Dichtwirkung im Bereich der Grenzfläche erreicht wird. Die Dichtelemente können vollständig aus homogen oder heterogen strukturierten Absorptionsmaterialien bestehen.

Die Dichtelemente können insbesondere in Layertechnik ausgebildet sein. Besonders vorteilhaft werden als Trägermaterialien hydrophobe Materialien wie zum Beispiel Gartenvliese verwendet. Die Absorptionsmaterialien, welchen gegebenenfalls Zusatzstoffe beigefügt sind, werden mit Binde- und/oder Klebemitteln am Trägermaterial fixiert. Die Binde- und/oder Klebemittel sind neutral oder hydrophob und können z.B. von wässrigen oder lösemittelhaltigen Adhäsionsklebern, Heißklebern, Schaumklebern, Methylcellulose oder dergleichen gebildet sein.

Die in Layertechnik hergestellten Dichtelemente können in unveränderter Form oder in weiterverarbeiteter Form zur Abdichtung von Fenstern, Türen oder dergleichen eingesetzt werden. Dabei kann das Trägermaterial vorzugsweise in unterschiedlichen geometrischen Formen bzw. aufgewickelt werden. Auch kissenartige Ausbildungen derartiger Dichtelemente sind möglich.

Ebenso können die Absorptionsmaterialien als Bestandteil von Vorrichtungen zur Abdichtung eines Rohres eingesetzt werden. Das Rohr kann beispielsweise

5

10

15

20

25

von einem Abflussrohr gebildet sein, welches am Boden eins Kellerraumes in einem Gebäude ausmündet. Im Falle eines Hochwassers kann Wasser aus der Kanalisation über das Rohr in den Kellerraum gedrückt werden. Um dieses zu vermeiden ist in dem Rohr mittels einer Spannvorrichtung ein das Wandelement bildender Träger so fixiert, dass der Träger an seiner Einbauposition den zentralen Bereich des Rohres abdeckt, jedoch die Randbereiche des Innenraumes des Rohres freilässt. Auf den Träger sind die Absorptionsmaterialien so aufgebracht, dass diese bei Kontakt mit ansteigendem Wasser aufquellen und das Rohr am Einbauort des Trägers abdichten, so dass kein Wasser aufquellen und das Rohr am Einbauort des Trägers abdichten, so dass kein oder nur wenig Wasser in den Kellerraum eindringt.

Eine weitere Ausführungsform sieht ein an einem Plattenelement angebrachtes umlaufendes oder vollflächiges Dichtelement mit Absorptionsmaterialien vor, welches durch Auflegen auf eine Kanalisationsöffnung und einer zusätzlichen beliebigen Beschwerung der Platte (z.B. Eimer, Sandsäcke, aufgequollenenes Absorptionsmaterial, Metallplatten, Steine) die Kanalisation gegen Rückstau bei z.B. Starkniederschlägen oder Hochwasser schützt.

Weiterhin können die Absorptionsmaterialien im Bereich des Hochwasserschutzes eingesetzt werden, wobei diese insbesondere zur wenigstens teilweisen Abdichtung von Barrieren gegen Hochwasser dienen oder selbst Barrieren gegen Hochwasser bilden. Derartige Barrieren können insbesondere aus Stapeln von normalen Sandsäcken oder dergleichen gebildet sein und insbesondere als Tandem-Hochwassersäcke in EP 0659653B1 und DE 29913813U1, bzw. als Endlossäcke z.B. als Rollenware ausgeführt sein. Vor der Befüllung der Säcke können die Absorptionsmaterialien getrennt in einem Aufquellvorgang zumindest teilweise aufgequollen werden, um auch technische Fülleinrichtungen zur Sandbefüllung nutzen zu können.

Für derartige Systeme eignen sich insbesondere auch Quellkörper, die Absorptionsmaterialien aufweisen, welche in grobporigen Umhüllungen gelagert sind.

Die Umhüllungen können von Jutesäcken, Nylonstrümpfen oder dergleichen gebildet sein. Sobald die ungequollenen oder in geringem Maße verquollenen Quellmittel mit Wasser in Berührung kommen, quellen diese auf, wodurch ein Teil der Absorptionsmaterialien durch die Poren nach außen austritt und eine die Umhüllung umgebende viskose Schicht bildet. Mehrfachstapel dieser Quellkörper bilden mit den aufeinander liegenden viskosen Schichten einen effizienten Schutz gegen eindringendes Hochwasser. Diese können auch zur Abdichtung und Erhöhung von Hochwasserschutzdeichen/-Dämmen verwendet werden.

Allgemein werden die Absorptionsmaterialien als Hochwasserschutzsysteme für die Abdichtung von Gebäuden und Gebäudeöffnungen wie Türen, Fenster, Kanalisation, sowie Schutz von Einrichtungen eingesetzt, wie z.B. Heizungsanlagen, Klimaanlagen, Schaltschränke, Elektrogeräte, Möbel, Raumeinrichtungen. Auch ein Schutz von gesamten Räumen durch einen großen z.B. luftballonartigen gasgefüllten bzw. zeltartigen Verdrängungskörper mit daran angebrachten Absorptionsmaterialien z.B. in und/oder auf Textilien bzw. Wabenstrukturen ist möglich.

10

15

20

25

Alternativ kann die Umhüllung, wie z.B. Kunststoffsäcke, ganz oder weitgehendst flüssigkeitsdicht sein, so dass kein oder nur ein unbedeutender Austritt von Absorptionsmaterialien bzw. Flüssigkeiten erhalten wird.

Beispielsweise können Absorptionsmaterialien insbesondere in dichten Umhüllungen zum Aufbau von Barrieren/Absperrungen bei anfallendem Löschwasser beim Löschen von Bränden verwendet werden.

Auch können mit den Absorptionsmaterialien umweltgefährdende Stoffe, insbesondere in wässriger Lösung aufgenommen oder eingedämmt werden. Beispielsweise können Absorptionsmaterialien zum Aufbau von Barrieren gegen Ölaustritte an Stränden verwendet werden.

24

Derartige Systeme können insbesondere auch zum Abdichten von umweltschutzrelevanten Anlagen eingesetzt werden. Insbesondere kann mit den Absorptionsmaterialien aus Anlagen austretendes Schwitzwasser aufgefangen werden.

Allgemein können die Absorptionsmaterialien im Bereich der Reinigungstechnik, insbesondere der Wasser- und Abwasserreinigung eingesetzt werden. Hierbei insbesondere zur Pufferung von Schadstoffspitzenwerten und anderer Abwasserparameter wie z.B. von Temperatur und PH-Wert.

10

15

20

25

Weiterhin können derartige Systeme zur Abdichtung und/oder auch zur Auftriebssicherung von Reservoirs mit Grundwasser oder Trinkwasser eingesetzt werden. Ebenso können Absorptionsmaterialien in Hochwasserrückhaltebecken und dergleichen als Wasserspeicher zur Rückhaltung von Niederschlags- und Hochwasser eingesetzt werden.

Die Absorptionsmaterialien können vorteilhaft in Rettungssystemen, insbesondere Wasser-Rettungssystemen eingesetzt werden. Beispielsweise können die Absorptionsmaterialien Bestandteil von Rettungsringen oder dergleichen sein. Ein weiteres Beispiel für ein Rettungssystem ist ein Taucher-Rettungssystem. Dabei ist im Innern eines Tauchanzugs bzw. einem zusätzlichen evtl. äußeren elastischen Hohlraum z.B. Ballon, ein Gemisch bestehend aus einem Gaserzeuger wie z.B. Natriumcarbonat und Absorptionsmaterial enthalten. In einem Notfall kann der Taucher unter Wasser seinen Tauchanzug bzw. den zusätzlichen Hohlraum fluten, so dass das Wasser in Kontakt mit dem Gemisch kommt. Dabei quillt das Absorptionsmaterial auf. Durch das dann in Wasserkontakt kommende Natriumcarbonat wird CO2-Gas insbesondere in kleinen Blasen innerhalb des Absorptionsmaterials freigesetzt. Dadurch entstehen Auftriebskräfte, welche den Taucher an die Wasseroberfläche führen. Das gleiche Prinzip kann als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme für Schwimmringe oder Schwimmflügel für Kinder angewendet werden. Hierbei ist die kleine Anwendungsmenge des Gemisches z.B. 1/100 des Endvolumens besonders vorteilhaft.

10

15

20

25

Mit den Absorptionsmaterialien sind auch unterschiedliche Bauteile für verschiedenartige Anwendungen herstellbar.

Ein erstes Beispiel hierfür ist ein Gel-Hydraulik-Bauteil wie zum Beispiel ein Gel-Hydraulikzylinder. Im Innern des Gel-Hydraulikzylinders ist das Absorptionsmaterial gelagert. Je nachdem, ob dem Absorptionsmaterial Wasser zugeführt oder entzogen wird, vergrößert oder verkleinert sich das Volumen des Absorptionsmaterials, wodurch die Hubbewegung ausgeführt wird.

Eine weitere Ausführungsform gegen Wasserschäden bei Wasch- bzw. Spülmaschinen durch defekte Anschlussschläuche ist der bekannte AQUASTOPP, welcher in der Regel elektromechanisch ausgelöst wird. In diesem Fall wird das Unterbrechen des zum Wasserschaden führenden weiteren Wasserdurchflusses an einer Leckage, durch ein mittels des Absorptionsmaterials z. B. in Form eines Gel-Hydraulikzylinders ausgelöstes Schließen des Zulauf-Ventils und/oder die Abdichtung der Leckagestelle bewirkt.

Generell können die Absorptionsmaterialien zur Fixierung von Bauteilen dienen. Speziell können die Absorptionsmaterialien als Füllmittel von in Sandwich-Bauweise erstellten Wänden und Wandelementen verwendet werden. Neben den stabilisierenden Eigenschaften wirken die Absorptionsmaterialien zudem lärmhindernd, so dass derartige Wände als Lärmschutzwände auch in oder an Gebäuden einsetzbar sind. Zudem können derartig eingesetzte Absorptionsmaterialien auch als Kälte- oder Wärmespeicher für die Gebäudeklimatisierung dienen.

Die Absorptionsmaterialien können zudem Bestandteile von Bauteilen bilden, welche zur Absorption von Strahlung dienen. Damit ist ein Einsatz als Wärmeträger/-speicher bei Solar-Warmwasser- bzw. –Luftkollektoren möglich.

Zudem können die Absorptionsmaterialien als Bestandteile von Bauteilen zu deren Leitfähigkeitserhöhung bzw. Abschirmung gegen elektrostatische Aufla-

10

15

20

25

dung bzw. elektromagnetischer Felder dienen. Beispielsweise können derartige Bauteile von Teppichen und Tapeten und anderen textilartigen Stoffen gebildet sein. Diese können zusätzlich auch weitere Stoffe, insbesondere leitfähige Stoffe wie z.B. Metalle wie Gold, Silber, Aluminium, Kupfer insbesondere Rauhkupfer enthalten.

Weiterhin können die Absorptionsmaterialien in Form von Schüttgut, Form-körpern oder Flächengebilden als Füllmaterialien bildende Verpackungsteile eingesetzt werden. Derartige Verpackungsteile können vorteilhaft Flüssigkeiten aufnehmen, die von außen eindringen oder von in der Verpackung gelagerten und beschädigten Flaschen, Behältern, oder von Lebensmitteln wie gekühltem Fleisch und dergleichen stammen.

Auch können die Absorptionsmaterialien zur Herstellung von Bauteilen verwendet werden, die zum Schutz von Einrichtungen gegen Unwetter eingesetzt werden.

Beispielsweise können die Bauteile in Form von Absorptionsmaterialien enthaltenen Matten ausgebildet sein. Die Matten können als Abdichtung für Dächer an Gebäuden eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Matten an hierfür vorgesehenen Einrichtungen aufgerollt. Bei drohendem Unwetter werden die Matten ausgerollt und bedecken die Dachziegel des Daches. Bei starkem Regen oder Hagel, bzw. durch gezielte Befeuchtung, quellen die Quellmittel auf, verbinden sich den Dachziegeln und schützen diese auch bei starkem Sturm gegen ein Ablösen vom Dach. Außerdem wird dadurch das Abheben von Dachziegeln aus dem Dachverbund verhindert bzw. verringert, wodurch ein Schutz gegen sonst eindringendes Niederschlagswasser in das Gebäude erhalten wird. Ebenso können derartige Matten zur Hagelsicherung von Glasteilen, insbesondere bei Kraftfahrzeugen oder Wintergärten oder Dachfenstern eingesetzt werden.

Die Absorptionsmaterialien finden weiterhin Verwendung in Einrichtungen als Sekundär- und/oder Auftriebsschutz, insbesondere zur Verwendung bei LAU-

10

15

20

25

Anlagen (Lagern, Abfüllen, Umschlagen) und HBV-Anlagen (Herstellen, Behandeln, Verwenden), oder beim Umgang mit wassergefährdenden Stoffen sowie bei Lebensmitteln und Getränken.

Die erfindungsgemäßen Absorptionsmaterialien eignen sich als Komponenten von Hygieneartikeln, wie z.B. Windeln, Unterlagen für Pflegebedürftige (Inkontinenzartikel) und Tampons. Dabei sind die Absorptionsmaterialien insbesondere in Form von Schichten oder Formteilen ausgebildet.

Die Absorptionsmaterialien eignen sich auch für die kommunale und industrielle Abwasserreinigung, z.B. als PH-Wertpuffer, Schadstoffpuffer bei Schadensfall, oder für nach dem Ionnenaustauschprinzip arbeitende Einheiten zur Pufferung von PH-Wert Spitzen.

Weiterhin eignen sich die Absorptionsmaterialien als Puffermittel zur Pufferung und langsamen bzw. gezielten Abgabe von Wirkstoffen wie Lockstoffen, Geruchsstoffen, Bioziden, Pestiziden wie z.B. Schädlingsbekämpfungsmitteln für Schädlinge, Schnecken.

Eine weitere Verwendung der Absorptionsmaterialien ist der Einsatz als Geruchsabsorptionsmittel bei technischen und natürlichen Abluftanlagen zur Geruchsreduktion z.B. in Recyclinganlagen (Kompostierungsanlagen), bei der Lebensmittelverarbeitung, in Brauereien, Küchen, Schlachthöfe oder in Metzgereien.

Weiterhin eignen sich die Absorptionsmaterialien als Luft-, Wasser- und Abwasser-Schadstoffabsorptionsmittel bzw. Filter für Analytik und Schadstoffbindung, insbesondere für Holzschutzmittel.

Auch ein Einsatz der Absorptionsmaterialien in Chemietoiletten zur Aufnahme menschlicher und tierischer Fäkalien und zu deren Geruchsreduktion ist möglich.

WO 02/36053

5

10

15

25

Weiterhin finden die Absorptionsmaterialien Anwendung als Verpackungen oder Einlagen zur Aufnahme von Flüssigkeiten/Ausdünstungen und Gerüchen insbesondere von Lebensmitteln, Pflanzen, Tieren und mit der Möglichkeit gleichzeitig als Temperaturspeicher (Energiespeicher) für die Kühlung oder Warmhaltung genutzt zu werden z.B. wie beim gekühlten Fischtransport im Flugzeug.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Absorptionsmaterialien ist die Verwendung als Wasser-, Nährstoff- und Wirkstoffspeicher für Pflanzen evtl. mit gezielter Wirkstoffabgabe, insbesondere in und/oder auf Kunstfasertextilien, Naturmaterialien und –textilien in Form von Geweben, Vliesen, oder Faserbündeln wie z.B. Jute, Kokos, Hanf, Sisal, Baumwolle, Tierhaare, Wolle, Pappe, Zellstoff, Cellulose, Schilf. Die Absorptionsmaterialien bilden insbesondere Kissen als Wasserspeicher für Balkonkästen und Büropflanzen. Weiterhin sind die Absorptionsmaterialien als Komponenten von Quellelementen, z.B. in Tablettenform oder Topfform für die Keimung und Aufzucht von Pflanzen, insbesondere Jungpflanzen einsetzbar. Weiterhin bilden die Absorptionsmaterialien Formteile beliebiger Form und Größe, die mit beliebigen Samen und/oder Pflanzenbewuchs besetzt sind und zum Raumdesign oder als Geschenkartikel dienen.

Die Absorptionsmaterialien sind weiterhin als Streumaterial oder Bestandteil davon einsetzbar und dienen als Tierunterlage zur Aufnahme von Ausdünstungen und Fäkalien, insbesondere Urin und der Geruchsreduktion.

Auch sind die Absorptionsmaterialien zur Wasserverdunstung/-Befeuchtung, z.B. zur Raumluftbefeuchtung, insbesondere an Heizelementen/-Körpern, geeignet.

Die Absorptionsmaterialien dienen auch zur Wasseraufnahme für die Raumluftentfeuchtung, z.B. zur Reduktion insbesondere hoher Raumluftfeuchten wie z.B. bei Feuchträumen, Badeanstalten oder in tropischen Regionen.

5

10

29

Aufgrund der flockenartigen Struktur der Absorptionsmaterialien sind diese auch zur Nutzung als Kunstschnee geeignet. Hierbei können diese sehr elastischen Flocken insbesondere auch bei Plus-Temperaturen verwendet werden. Durch die hohe Kälte-/Wärmespeicherfähigkeit können diese auch gut bei Minus-Temperaturen angewendet werden. Hierbei liegt der Reibungsbeiwert deutlich unter denen bei Plus-Temperaturen. Zusatzstoffe, insbesondere auch zur Schnee-Verfestigung nach dem Stand der Technik, können hierbei eingesetzt werden. Des weiteren können auch Gebäude, wie z.B. Iglus, insbesondere aus mechanisch erstellten Formteilen aus Absorptionsmaterialien erstellt werden. Diese Formteile/-Verschalungen können auch direkt am Gebäude angebracht und nach Fertigstellung gegebenenfalls auch abgenommen werden.

30

Stoffliste A1:

Biologisch nicht abbaubare Quellmittel/Polymere und Vernetzermonomere:

BM: Basispolymer

5 CM: Copolymer

BM: Acrylamid

CM: 2-(Acryloyloxyl)ethylsäurephosphat

2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure

10 2-Dimethylaminoethylacrylat

2,2'-Bis(acrylamido)essigsäure

3-(Methacrylamido)propyitrimethyfammoniumchlorid

Acrylamidomethylpropandimethylammoniumchiorid

Acrylate

15 Acrylonitril

Acrylsäure

Diallyldimethylammoniumchlorid

Diallylammoniumchlorid

Dimethylaminoethylacrylat

20 Dimethylaminoethylmethacrylat

Ethylenglykoldimethacrylat

Ethylenglykolmonomethacrylat

Methacrylamid

Methylacrylamid opropyl trimethylammonium chlorid

25 N,N-Dimethylacrylamid

N-25-(Dimethylamino)1-naphthalenyl-sulfonyl-amino-ethyl-2-acrylamid

N-3-(Dimethylamino)propylacrylamidhydrochlorid

N-3-(Dimethylamino)propylmethacrylamidhydrochlorid

BM: Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)

30 CM: Natrium 2-(2-Carboxylbenzoyloxy)ethylmethacrylat

	Natriumacrylat
	Natriumallylacetat
	Natriummethacrylat
	Natriumsryrolsulfonat
5	Natriumvinylacetat
	Triallylamin
	Trimethyl(N-Acryloyl-3-aminopropyl)ammoniumchlorid
	Triphenylmethan-leuco-derivate
	Vinyl-terminated-polymethysiloxan
10	BM: N-(2-Ethoxyethyl)acrylamid)
	BM: N-3-(Methoxypropyl)acrylamid
	BM: N-(3-Ethoxypropyl)acrylamid
	BM: N-Cytlopropylacrylamid
	BM: N-n-Propylacrylamid
15	BM: N-(Tetrahydrofurfucyl)acrylamid
	BM: N-Isopropylacrylamid
	BM: 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat
	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
	2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonacrylat
20	Acrylsäure
	Acrylamid
	Alkylmethacrylat
	Bis(4-dimethylamino)phenyl)(4-vinylphenyl)methylleucocyanid
	Concanavalin A (Lecitin)
25	Hexylmethacrylat
	Laurylmethacrylat
	Methacrylsäure
	Methyacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid
	n-Sutylmethacrylat
30	Poly(tetrafluoroethylen)

Polytetramethylenetherglykol

	Natriumacrylat
	Natriummethacrylat
	Natriumvinylsulfonat
	Vinyl-terminated-polymethysiloxan
5 .	BM: N,N'-Diethylacrylamid
	CM: Methyacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid
	N-Acryloxysuccinimidester
	N-tertButylacrylamid
	Natriummethacrylat
10	BM: 2-Dimethylaminoethylacrylat
	CM: 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
	Acrylamid
	Triallylamin \
	BM: Acrylat
15	CM: Acrylamid
	BM: Methylmethacrylat
	CM: Divinylbenzen
	N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat
	Poly(oxytetramethylendimethacrylat)
20	BM: Poly(2-hyroxyethylmethacrylat)
	BM: Poly(2-hydroxlpropylmethacrylat)
	BM: Polyethylenglykolmethacrylat
	BM: Acrylsäure, teilneutralisierte Acrylsäure (Neutralisationsmfttel
	KOH oder NaOH)
25	CM: Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid
	BM: Collagen
	BM: Dipalmitoylphosphatidylethanolamin
	BM: Poly- 4,6-detadien-1.10-diol-bis(n-
	butoxycarbonylmethylurethan)
30	BM: Poly- bis (aminoethoxy)ethoxyphosphazen

BM: Poly- bis (butoxyethoxy)-ethoxylphosphazen

BM: Poly- bis (ethoxyethoxy)-ethoxyphosphazen

BM: Poly- bis (methoxyethoxy)-ethoxyphosphazen

BM: Po(y- bis(methoxyethoxy)phosphazen

BM: Polydimethylsiloxan

5 BM: Polyethylenoxid

BM: Poly(ethylen-dimethylsiloxan-ethylenoxid)

BM: Poly(N-acrylopyrrolidin)

BM: Poly n,n-dimethyl-N- (methacryloyloxy)-ethyl- N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain

10 BM: Polymethacrylsäure

BM: Polymethacryloyldipeptide

BM: Polyvinylalkohol

BM: Polyvinylalkohol-vinylacetat

BM: Polyvinylmethylether

BM: Furan modifiziertes Poly(n-ocetylethylenimin)

CM: Maleinimid modifiziertes Poly(n-acetylethylenimin)

Vernetzermonomere

N,N'-Methylenbiscatrylamid

20 Diallylamin

Diallylammoniumchlorid

Triallylamind

Triallylammoniumchlorid

Diallylweinsäurediamid

25

Fertigprodukte

allg. Natriumpolyacrylate

Kaliumpolyacrylate

Acrylatharze

30 Acrylharze

Stoffliste A2: Biologisch abbaubare Quellmittel:

5 Polysaccaride

Alginaten

Alginsäure

Amylose .

Amylopektin

10 Callose

Carrgenan

Chitin

Déxtran

Guluronsäure

15 Inulin

Laminarin

Lichenin

Pullulan

Pustulan

20 Xanthan

Cellulose und Cellulosederivate

Celluloseether

Methylcellulose

Stärke und Stärkederivate

25 Carboxymethylcellulose

Polyasparaginsäure

Hanf

Hefe

Polyhydroxyalkanoate

30 Alliphatische Polyesterbasierende Polyurethane

Alliphatische Polyesterbasierende Polylactides

Alliphatische Polyesterbasierende Polycaprolactone

- 3-Polyhydroxybutrate
- 3-Polyhyroxyhexacopolymer Films

36

Stoffliste C1:

Entspricht den Stofflisten A1 + A2

37

Stoffliste C2: Bindemittel / Klebemitel/Oberflächenvernetzungsmittel

Kation eines mehrwertigen Metallsalzes mit einer Wertigkeit von 2 oder 3: Wie sie z.B. als Sulfate, Acetate, Chloride, Nitrate, Phosphate, Hydroxide, Isopropoxide, Äthylat, Tertiät-Butoxide vorkommen können.

Z.B. nachfolgende Metalle:

Aluminium

Eisen

Chrom

10 Zirkon

Titan

Calzium z.B. als Calziumchlorid

Magnesium z.B. als Magnesiumsulfat

Strontium

15

5

Amylopektin:

Verkleisternd wirkende Anteile in Stärke (ca. 20% in Stärke), wasserlöslich, thixotrop, biologisch abbaubar. lebensmittelgeeignet.

20

25

Carrageen:

Wasserlöslicher, thixotrop wirkender Algenextrakt mit einem Wasseraufnahmevermögen gegen 98 %, in gereinigter Form auch für Kosmetika und Lebensmittel geeignet und damit zumindest gut bioverträglich; Abbau nur durch spezielle Organismen.

Carboxymethylcellulose (auch CMC oder als Natriumsalz NaCMC abgekürzt):

38

Wasserlöslicher Polyelektrolyt aus der allgemeinen Gruppe der Celluloseether, läßt sich mit Kupfer- und Aluminiumsalzen ausflocken, wobei mit Kupfer vermutlich gleichzeitig ein gewisser Schutz vor mikrobiellem Befall zu erreichen wäre. Vermutlich nur bedingt biologisch abbaubar, aber bioverträglich. In gereinigter Form für Lebensmittelzwecke geeignet.

Celluloseether:

5

10

15

20

25

beispielsweise niedrig-veretherte, noch wasserlösliche Methylcellulose und Hydroxypropylcellulose mit einem Veretherungssgrad um 1,5.. evtl. in Verbindung mit Polyvinylacetat, z.B. wie Methylan TG

Dextrine/Cyclodextrine und deren Derivate:

Gut wasserlöslich mit starker Klebewirkung, deshalb auch Stärkegummi genannt, biol. gut abbaubar, lebensmittelverträglich.

Galaktomanane/Guar:

der Cellulose ähnliche Polymere, gut wasserlöslich, biol. Abbaubar, zum Verdicken von Lebensmitteln gebräuchlich, Handelsform beispielsweise Johannisbrotkernmehl oder Guarmehl

Harzseifen:

beispielsweise verseiftes Kollophonium, als Na. und K-Salz wasserlöslich, klebrige, viskose Lösungen (als Calciumsalz wasserunlöslich, wurde früher zum Verkleben der Knoten von Fischnetzen zur Verbesserung der Schiebefestigkeit verwendet). Biol. Abbaubarkeit eingeschränkt, aber naturverträglich.

5

10

39

Polyvinvlalkohol:

Generell wasserlöslich bis zu Molekulargewichten von 200.000, niedriger jedoch leichter. Durch Kupfer, Borax, Aldehyde und andere vernetzbar und damit in der Wasserlöslichkeit zu vermindern. Biologische Abbaubarkeit je nach Kläranlagenpopulation in eingeschränktem Umfang möglich. Verschäumte Produkte möglich. Interessanterweise gegen Fette und Treibstoffe beständig. Wird in der Textilindustrie als Schlichtemittel (Stabilisierung der Kettfäden zum mechanischen Schutz durch Umhüllen) für synthetische Fasern verwendet!

Tragant:

Wasserlöslicher Pflanzengummi, allerdings nur Teile löslich, lebensmittelgeeignet, relativ teuer.

15

Lignin

Methylcellulose, evtl. in Verbindung mit Kunstharz, z.B. wie Methylan TT Instant

20

N,N-Methylenbis(meth)acrylamide

(Poly)ethylenglycol-di(meth)acrylate

25 Trimethylolpropan-tri(meth)acrylate

Glycerin-tri(meth)acrylate

Triallylamin

PCT/EP01/12840

		40
	Triallylcyanurat	
5	Triallyisocyanat	
	Glycidil-(meth)acrylate	
	(Poly)ethylenglycole	
10	Polyalkylenglycole	
	Diethylenglycole	
15	(Poly)-glycerine	
	Proylenglycol	
	Diethanolamin	
20	Trimethyolpropan	
	Pentaerythrit	
	(Poly)ethylenglycol-diglycidether	
25	(Poly)Glycerin-polyglycidether	
	Epichlorhydrin	
30	Ethylendiamin	
	Polyethylenimin	
	(Poly)aluminiumchlorid	
35	Stearinwachse	
	Parafinwachse	
40	Gelwachse: auch auf Basis medizinis	schem Weißöls
	Fettsäuren und deren Derivate	·

Schelllack

45

Kolophonium

41

Latex

Kieselsäure

Schmelzbare Bindemittel auf Basis von
Polyolefinen, Polyamiden, Polyestern, Poly(meth)acrylaten, Poly(mrth)acrynitrilen,
Polyalkylenoxiden, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polycarbonaten, Polyurethanen

42

Stoffliste C3: Aggregationsverhinderer

Wasserglas z.B. Natron – und Kalium-Wasserglas

Carboxymethylcellulose ggf. Hydrophob

Guar, ggf. Hydrophob

Celluloseether ggf. mit Polyvinylacetat

Titanoxid (20 – 300 nm)

Aluminiumoxid (20 nm)

Quellbare Attapulgite Tonerde (140 nm)

Aufgeschäumte Silica, z.B. Typ Cabosil EH-5 (8 nm)

43

Stoffliste C4: Füllstoffe

5 Mineralische Stoffe

z.B. Sand, Ton, Blähtone, Lehm, Perlite, Bims, Betonite, Verbrennungsaschen, Glaspartikel wie Aerosil (Glashohlkügelchen), Glasfasern, Baryt, Kieselsäure, Spat, Basalt, Kreide, Talkum, Kalk, Magnesiumoxid, Titanoxid, Dolomit, Kalziumcarbonat, Ruß, Zinkweiß, Gips, Kaolin, Glimmer, Kieselgur

10

Pflanzliche Stoffe

z.B. Pflanzenfasern aus Kokos, Hanf, Flachs, Baumwolle, Leinen, Zellstoff (aus Papierproduktion), Holzmehl

15

Tierische Stoffe

z.B. Wolle, Knochenmehl,

Kunststoffe

20

Insbesondere

- z.B. Geschäumte oder ungeschäumte Kunststoffe
- z.B. Textile Kunststofffasern

Gummimehl/- feinmehl

44

Stoffliste C5: Kapillarstoffe

1. Tenside (Supervernetzer)

5

Vliese/Textilien/ Partikel mit hoher Kapillarwirkung
 z.B. Holophil-Fasern (Hohlfasern), Dunova- Textilien, Microfasern,
 Flachsfasern, Kokosfasern, Hanffasern, Baumwollfasern, Wollfasern, Papier, Pappe, Holzfasern, Zellstoff, Lohfah-Gurke (Skelett)

- 3. Mineralische Partikel
- 4. z.B. Ton, Blähton, Bims, Pflanzengranulate

45

Stoffliste C6: Antihaftmittel

1. Kunststoffe

- 2. z.B. PTFE- Kunststoff
- 3. Slikone

46

Stoffliste C7: Reibungsstoffe

mit hohem Reibungsbeiwert/ -Koefizient

5

Gummi, z.B. Reifengummi, Feingummimehl

Kautschuk, synthetisch oder Natürlich

10 Latex

Weich-PV,C z.B. wie beim Einsatz von Antirutschmatten "Black-Cat"

47

Stoffliste C8 Verarbeitungshilfsmittel:

Biozide:

Alkyltrimethlammoniumchlorid, Dialkyltrimethlammoniumchlorid, Dimethyldistearylammonumchlorid, Methosulfat, Talgfettimidazoliniummethosulfat

Korrosionsinhibitoren:

10 Harnstoff

48

5 Patentansprüche

10

15

- 1. Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmaterials für Wasser- und wässrige Lösungen und Körperflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsmaterial aus wenigstens zwei Komponenten Q und B besteht, nämlich aus der Komponente Q mit 100 Gewichtsanteilen an Partikeln und der Komponente B mit 2 bis 250 Gewichtsanteilen an Wasser, und dass durch homogenes Vermischen der Komponenten ein Absorptionsmaterials mit einer hohlraumbildenden Flockenform aufgrund gegenseitiger Ädhäsion der Partikel untereinander und/oder kovalenter und/oder ionischer Bindung erzeugt wird und dass unmittelbar nach dem Mischen eine Zunahme des Schütt- und/oder Hohlraumvolumens von mindestens 1 Vol-% bezogen auf die Summe der Einzelvolumina der eingesetzten Komponenten, welche 100Vol-% entsprechen, vorliegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente Q wenigstens ein wasserquellbares synthetisches Polymer oder Copolymer und/oder wenigstens eine natürliche oder synthetische polymere Verbindung ist, die bei normaler Temperatur als rieselfähiges Pulver oder Granulat vorliegt und in Wasser nur begrenzt löslich oder unlöslich ist, und/oder dass die Komponente Q oberflächenbehandelt und als Fertigprodukt einsetzbar ist, und/oder einer Nachbehandlung zur Wiederherstellung der Gelpermeabilität nach mechanischer Schädigung, insbesondere unter Verwendung einer Lösung von wenigstens einem Salz eines mindestens dreiwertigen Kations unterzogen ist.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente Q aus einer Kombination verschiedener Quellmittel besteht

5

10

15

20

und dass ein oder mehrere unterschiedliche der in Stoffliste A1 und A2 genannten Quellmittel in einem Gemisch innerhalb einer eine Microflockenstruktur bildenden Einzelflocke und/oder innerhalb eines Gemischs und/oder Verbunds mehrerer unterschiedlicher Einzelflocken, welche eine Macroflockenstruktur bilden, vorliegen.

- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Macroflockenstruktur in beliebiger dreidimensionaler Form oder Schichtung und/oder Kontur und/oder Verteilungsintensität der Microflockenstrukturen vorliegt und insbesondere ein oder mehrere funktionelle Speicherbereiche und/oder Verteilungsbereiche bildet.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B feste und/oder flüssige/gelöste und/oder gasförmige Zusatzstoffe aufweist, welche insbesondere aus den der funktionellen Stoffkategorien der Quellmittel, Bindemittel, Klebemittel, Oberflächenvernetzungsmittel, Agregationsverhindererstoffe, Füllstoffe, Kapillarstoffe, Antihaftmittel, Reibungsstoffe, Verarbeitungshilfsmittel bestehen.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten Q und/oder B jeweils aus einem Gemisch unterschiedlicher Partikelgrößen bestehen, wobei insbesondere die Komponente Q eine Partikelverteilung von 0,001 μm bis 20.000 μm, vorzugsweise von 1 μm bis 10.000 μm und besonders bevorzugt von 5 μm bis 5.000 μm und typischerweise von 10 μm bis 1.000 μm bei handelsüblichen Hygieneprodukten aufweist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel der Komponente Q und der Komponente B eine beliebige Außenkontor aufweisen, welche insbesondere kugelförmig, kegelförmig, als unregelmäßiges Pulverkorn, quaderförmig, zylinderförmig wie bei Fasern, tropfenförmig oder sternförmig ausgebildet ist und insbesondere mit äußeren

5

20

25

50

Oberflächenstrukturierungen wie Rillen, Vertiefungen und Löchern versehen ist.

- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel der Komponente Q eine beliebige Innenkontur aufweisen, welche insbesondere kugelförmig, kegelförmig, quaderförmig, zylinderförmig wie bei Hohlfasern, tropfenförmig oder sternförmig ausgebildet ist und insbesondere mit inneren Oberflächenstrukturierungen wie Rillen, Vertiefungen und Löcher versehen ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 8, dadurch gekennzeichnet,
 dass zum Vermischen der Komponenten des Absorptionsmaterials ein einfaches Mischaggregat oder ein Rührwerk verwendet wird.
 - Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das einfache Mischwerk oder das Rührwerk in einem Drehzahlbereich von 200 bis 1000 U/min arbeitet.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischwerk ein Horizontalmischer oder ein Mörtelmischer eingesetzt wird.
 - 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass bei Mengenanteilen größer als 10% von Komponenten, die Korngrößen kleiner als 100 μm aufweisen, insbesondere kleiner als 50 μm, Freifallmischer oder Wirbelschichtmischer eingesetzt werden.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 9 12, dadurch gekennzeichnet, dass dieses folgenden Verfahrensablauf aufweist
 - a) Starten eines als Horizontalmischers ausgebildeten Mischaggregats mit 15 Liter Mischvolumen bei einer Drehzahl von 300 U/min.

- b) Vorlage der Komponente Q mit 100 Gewichtsanteilen
- c) Zufuhr von Wasser als Komponente B mit 2 bis 250 Gewichtsanteilen, bevorzugt mit 40 bis 150 Gewichtsanteilen, besonders bevorzugt innerhalb eines Zeitraumes von einigen Sekunden,
- d) Mischen der Komponenten Q und B bis zur ausreichenden Homogenisierung und der gleichzeitigen Ausbildung der hohlraumbildenden Flockenform des Absorptionsmaterials, insbesondere mit einer Dauer von 30 Minuten.
- 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass vor Durchführung des Verfahrensschnittes c, eine zweite Zugabe der Komponente B, insbesondere in Form von Aggregationsverhinderstoffen, insbesondere mit 30 Gewichtsanteilen Methyl cellulose Methlan TG erfolgt, welche mit einer Mischdauer von 5 Minuten mit der Komponente Q vermischt wird.
- 15 Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Verfahrensschritt b) eine Vorlage mindestens eines der nachgenannten Stoffe, nämlich Wasser, eine Flüssigkeit, eine Lösung der Komponenten B und/oder Q, ein Fertig- bzw. Zwischenprodukt des Absorptionsmaterials, und/oder ein vorgequollenes Quellmittel, erfolgt.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 15, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Herstellungsverfahren des Absorptionsmaterials eine Zugabe einer oder mehrerer Teilchargen an Wasser oder Flüssigkeitsgemischen, der Komponente Q und/oder B insbesondere von Aggregationsverhinderstoffen, auch während, insbesondere auch kurz vor dem Ende des Mischprozesses erfolgt.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 13 16, dadurch gekennzeichnet,
 dass eine weitere Zugabe einer oder mehrerer Teilchargen der zu ver-

5

15

wendenden Komponenten in Abhängigkeit des bis dahin erfolgten Mischergebnisses, in Abhängigkeit einer oder mehrere entnommener Stichproben im Verlauf des Mischprozesses und/oder in Abhängigkeit einer oder mehrerer der nachfolgenden Kriterien erfolgt: der Schüttvolumen-/Hohlraumzunahme, der Dichte, der relativen Feuchte, des elastischen Verhaltens, der Klebrigkeit, des Rieselverhaltens, der Reibungswerte nach dem Quellvorgang, der Freisetzung insbesondere gasförmiger Stoffe, dem Aussehen der Flocke des Absorptionsmaterials.

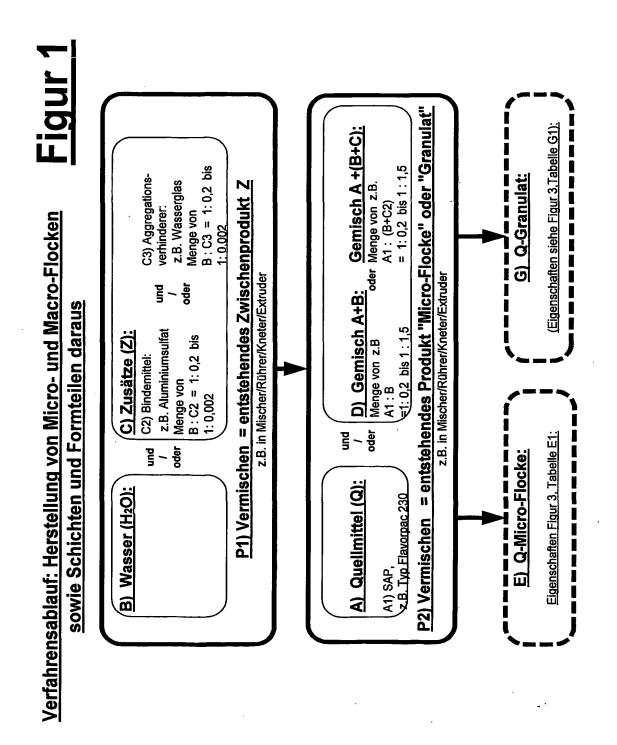
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 17, dadurch gekennzeichnet,
 dass eine kontinuierliche Zufuhr von Wasser während des Mischprozesses erfolgt, insbesondere in Form eines Sprühstrahls zur Erzeugung von Wassertropfen und/oder Wasserdampf und/oder Heißdampf.
 - 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 18, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Absorptionsmaterials ein oder mehrere Behandlungsschritte mehrfach in gleicher oder veränderter Abfolge mit gleichen oder veränderten Prozessparametern erfolgen.
 - 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 18, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Absorptionsmaterials Behandlungsschritte zur Erwärmung/Trocknung erfolgen.
- 20 21. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten und/oder bis zu 24 Std. danach eine Zunahme des Schütt- und/oder Hohlraumvolumens von mindestens 1 bis 1000 Vol-%, bevorzugt 5 bis 500 Vol-%, besonders bevorzugt 50 bis 300 Vol-%, bezogen auf die Summe der Einzelvolumina der eingesetzten Komponenten, welche 100 Vol-% entsprechen, erhalten wird.

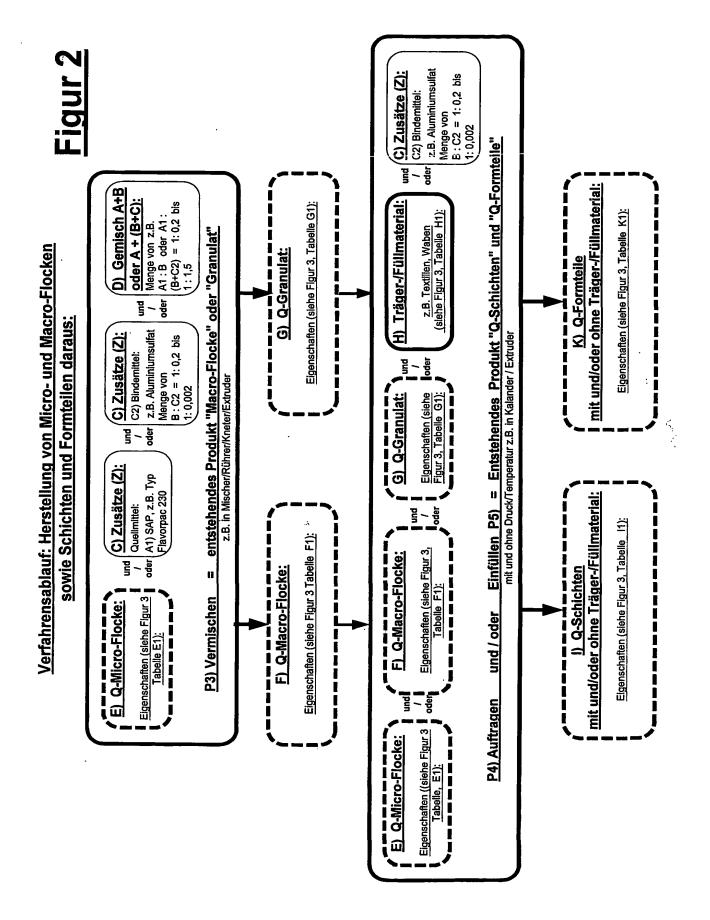
5

- 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 − 3, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten und/oder bis 24 Std. danach ein EVL-Wert für das elastische Verhalten unter Last von mindestens 5N/dm², bevorzugt > 20N/dm², besonders bevorzugt > 30N/dm² relativ zum vergleichbaren Wert ohne Lasteinwirkung erhalten wird.
- 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reibungsverhalten des Absorptionsmaterials während und nach dem Aufquellen, durch die Zugabe von Quellmitteln und Zusätzen, insbesondere in Form von Reibstoffen mit hohen Reibungsbeiwert, insbesondere "Black-Cat" und Gummifeinmehl verbessert wird.
- 24. Absorptionsmaterial, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-23.
- 25. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Lagesicherung und/oder Auftriebssicherung von Behältern.
 - 26. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Abdichtmittel.
 - 27. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Abdichtung zweier Räume oder Raumabschnitte.
- 28. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Kabelabdichtung.
 - 29. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24, insbesondere in vorgequollenem Zustand, zur Herstellung von Barrieren als Hochwasserschutz oder als Absperrungen bei anfallendem Löschwasser beim Lö-

- schen von Bränden oder als Absperrungen gegen die Ausweitung von umweltgefährdenden Stoffen, insbesondere Erdöl.
- 30. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Herstellung von Rettungssystemen, insbesondere Wasser-Rettungssystemen.
- 5 31. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Herstellung von Bauteilen, insbesondere Gel-Hydraulikzylindern.
 - 32. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Herstellung von Füllmaterialien und/oder Verpackungsteilen.
- Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Herstellung
 von Einrichtungen zum Schutz gegen Unwetter.
 - 34. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 in LAU- (Lagern, Abfüllen, Umschlagen) Anlagen und HBV- (Herstellen, Behandeln, Verwenden) Anlagen und bei Lebensmitteln und Getränken als Sekundär- und/oder Auftriebsschutzsysteme.
- 15 35. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 in Hygieneartikeln, insbesondere Windeln, Inkontinenzartikeln, Tampons, insbesondere in Form von Schichten oder Formteilen.
 - 36. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 im Bereich der Abwasserreinigung als PH-Wertpuffer oder Schadstoffpuffer.
- 20 37. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Puffermittel zur Pufferung und gezielten Abgabe von Wirkstoffen, insbesondere Lockstoffen, Geruchsstoffen, Bioziden oder Pestiziden.

- 38. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Geruchsabsorptionsmittel in Abluftanlagen.
- 39. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Aufnahme menschlicher und tierischer Fäkalien in Chemietoiletten.
- 5 40. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Wasser-, Nährstoff- und/oder Wirkstoffspeicher für Pflanzen.
 - 41. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Streumaterial.
- 42. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 zur Raumluftbefeuchtung und/oder –entfeuchtung.
 - 43. Verwendung des Absorptionsmaterials nach Anspruch 24 als Kunstschnee.





Verwendete und entstehende Komponenten für die Micro- und Macro-Flocken

Quelimittel (Q)

A1) biologisch nicht abbaubare QM, siehe Stoffliste zu A1 (z.B. Superabsorbierendes Polymer =SAP

A2) biologische abbaubare QM, siehe Stoffliste zu A2

mit folgenden Stoffeigenschaften:

S1) geringer QM-Restwassergehalt (0 - 20 %, i.d.Regel. <= 3 % bei SAP)

밀

S2) Q in Form als Partikel z.B. Pulver

und/oder

S3) Q-Partikelgröße z.B. Pulver, Körner, Schaumteil

und/oder

S4) Q in Form als Schicht (z.B. Folie, Platte, Schaumteil) oder als Formteil: (Schaumteil)

B) Wasser (H₂O):

Menge/Konzentration

im Verhältnis zu

und / oder C

(siehe auch die Stofflisten C1 bis c8): C) Zusätze (Z

C1) Q, siehe Stoffliste zu A1 und A2

mit den in A genannten gleichen

oder anderen Stoffeigenschaften (S1 bis S4) C2) Bindemittel / Klebemittel

Oberflächenvernetzungsmittel z.B. Aluminiumsulfat

siehe Stoffliste zu C2

C3) Aggregationsverhinderer

z.B. Celluloseesther mit Polyvinylacetat (Methylan TG)

siehe Stoffliste zu C3

C4) Füllstoffe mit besonderen Eigenschaften

körner (Gewicht) und /oder Aerosil Glaspartikel (Füllstoff) Stoffgemisches /neuen Stoffes durch Gesteinspartikel/z.B. Erhöhung der Gesamtmasse- bzw. Volumen des

C5) Kapillarstoffe zur Verbesserung der Wasserleitfähigkeit z.B. durch Tenside mit Supervernetzenden Eigenschaften insbesondere aus der Kosmetikindustie und loder Vliese/ Textilien/Textile Patikel mit hoher Kapillarwirkung wie mit Microfasem, Flachsfasem, Hanffasem, Baumwollfasem Holophil-Fasem (Hohlfasern), Dunova-Textilien,

C6) Antihaftmittel (Verringerung der Adhäsionskräfte)

z.B. Silikone

f) Haftungs-/Adhäsionkräfte (gequollen) z.B. an Kunststoffen

c) Klebeneigung/ Adhäsionskräffe der Microflocke

d) Quelivermögen (max) e) Quellgeschwindigkeit

b) Elastizität / Aufrichtneigung

Eigenschaften (siehe Bsp. für SAP: Tabelle F1):

F) Q-Macro-Flocke:

Gummipartikel, Materialien von Antirutschmatten wie Latex, C7) Reibungsstoffe mit hohem Reibungsbeiwert, z.B. Weich-PVC-Material der "Black-Cat-Antirutschmatte"

C8) Verarbeitungshilfsmittel siehe Stoffliste C8

k) Formstabilität gegenüber Druck (ungequollen/gequollen)

m) Wasserabgabe unter Druck

Wassergehalt

Umweltverträglichkeit / biologische Abbaubarkeit

h) Wasserleitfähigkeit / Kapillarwirkung

g) Wasseraufnahme unter Druck

i) Hautverträglichkeit/ -Sensiblisierende Wirkung

Trägermaterial / Füllstoffe: mit und/oder ohne () Q-Formteile

Eigenschaften

Q-Micro-Flocke

Eigenschaften (siehe Bsp. für SAP: Tabelle E1): a) Form /Aussehen b) Elastizität / Aufrichtneigung

c) Klebeneigung/ Adhäsionskräfte der Microflocke

d) Quellvermögen (max)

e) Queligeschwindigkeit

I) Haftungs-/Adhäsionkräfte (gequollen) z.B. an Kunststoffen

g) Wasseraufnahme unter Druck h) Wasserleitfähigkeit / Kapillarwirkung

i) Umweltverträglichkeit / biologische Abbaubarkeit

Hautverträglichkeit/ -Sensiblisierende Wirkung

k) Formstabilität gegenüber Druck (ungequollen/gequollen)) Wassergehalt

m) Wasserabgabe unter Druck

G) Q-Granulat

Eigenschafter

mit und/oder ohne H) Q-Schichter

Eigenschaften

Frägermaterial / Füllstoffe

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Figur 4

Bild a) Beispiel: Microflocke 40-fach vergrößert:
Absorber Typ A: Flovopac 210, mit 50Gew-% Wasseranteil, entstanden aus mehreren Partikeln, Flockenbreite: ca. 0,9 mm

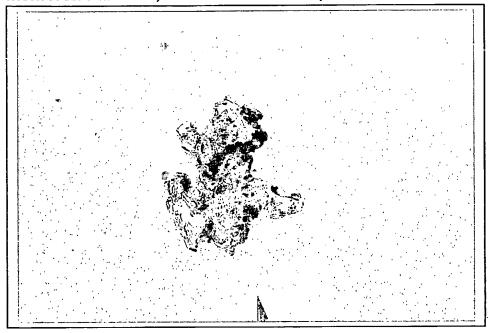


Bild b) Beispiel: Macroflocke 3-fach vergrößert: Flockenbreite: ca. 35 mm, bestehend aus mehreren Microflocken

PCT/EP01/12840 5/7

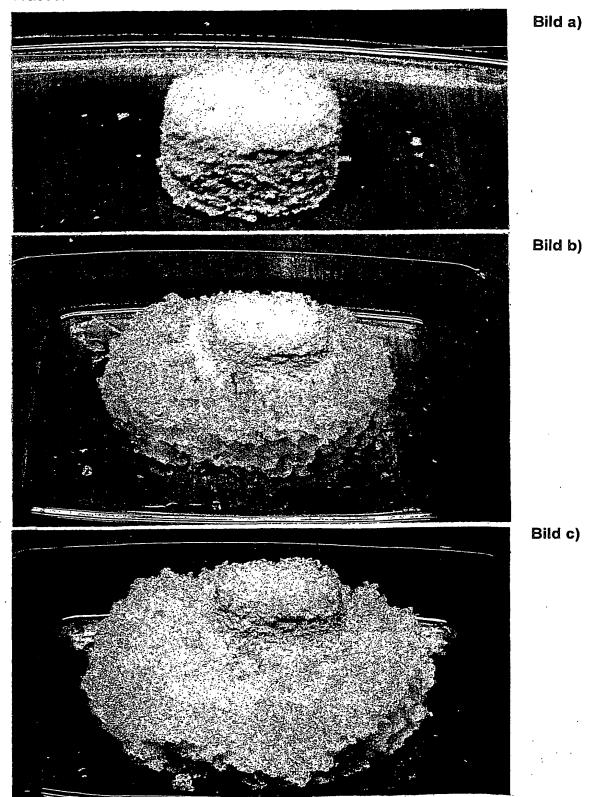
Figur 5

Quellvorgang eines Formteil aus Microflocken

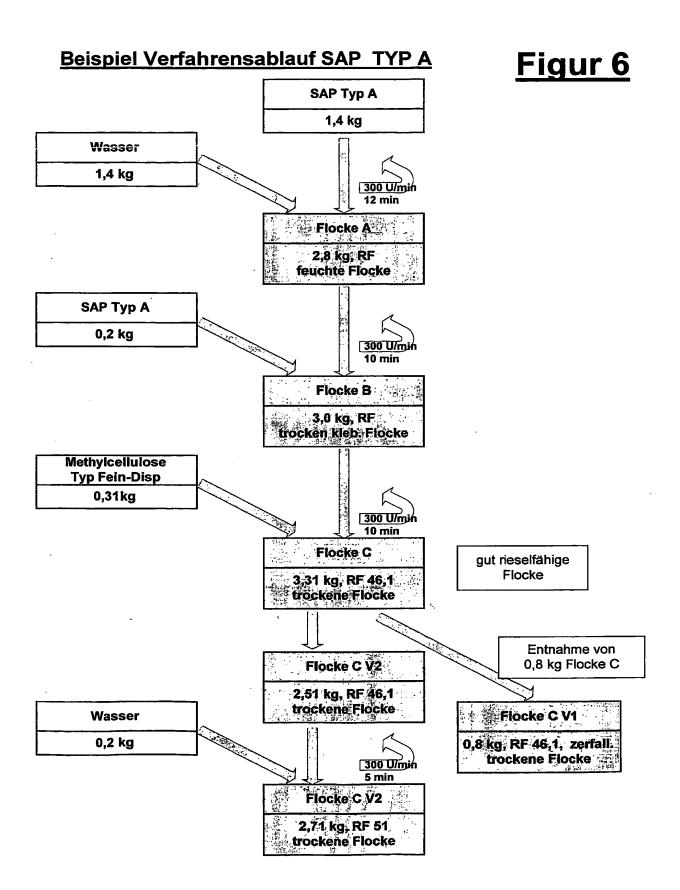
SAP-Typ: Favor-Pac 230, aus 20 g SAP + 20 g 1%-ig Al-Sulfat -Lösung

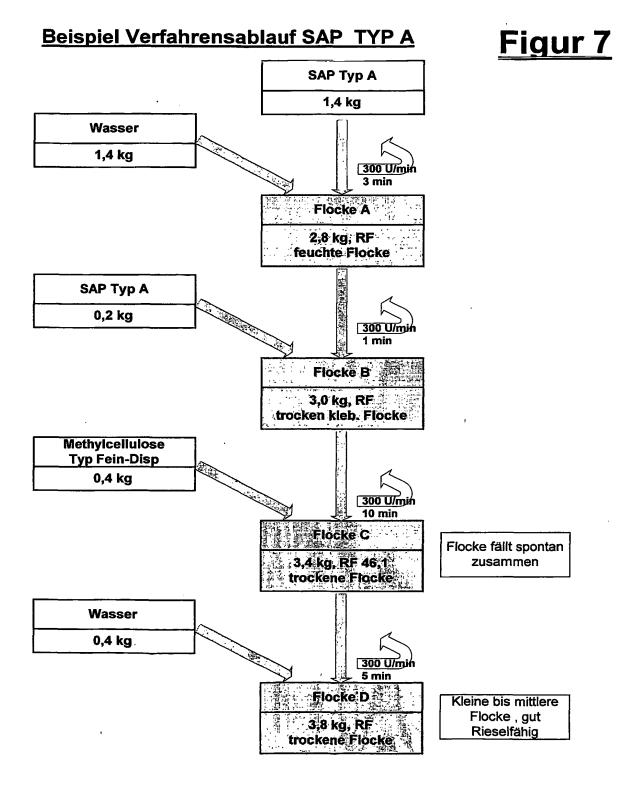
Volumenzunahme auf 210 %, Mechanisch Verdichtung in einer Kunsstoffform auf

Aufquellen des Formteils in 2 Schritten nach 120 sec Zeitabstand, mit je 300 g dest. Wasser



ERSATZBLATT (REGEL 26)





This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.